



<報文>熔鐵中の炭素の飽和溶解度に及ぼすSiの影響について

著者	三本木 貢治, 大谷 正康
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	11
号	2
ページ	217-223
発行年	1956-02-20
URL	http://hdl.handle.net/10097/32261

熔鐵中の炭素の飽和溶解度に及ぼすSiの影響 について

三本木 貢 治* 大 谷 正 康*

Effect of Si on the Solubility of Graphite in Molten Fe-Si-C Alloys.
By Koji SANBONGI and Masayasu OHTANI.

The solubility of graphite in molten Fe-Si-C alloys was determined up to 22 % Si at about 1,540°C and a second solid phase at higher Si concentration, about 23 % Si was detected.

The composition of this solid phase -SiC- was determined by chemical analysis and X-ray diffraction and the condition for the formation of SiC phase was discussed from the oxygen potential prevailing in the iron solution.

Furthermore, considering the effect of the third element, Xi, on the solubility of graphite in Fe-C-Xi melts, authors recognized that the latter has an intimate relation with atomic number of Xi.

(Received Nov. 9, 1955)

1. 緒 言

銑鐵中の Si 含有量は銑鐵の組織及び性質に重要な影響を与え、製鋼原料としての価値を決定するもので、その調節は製銑、鑄鐵熔解作業を通じ最も重要な問題の一つである。又銑鐵製造に於ける脱硫に關し Si の果す役割も熟知の通り等閑に附し得ず、種々考察が加えられている。

例えば Si その他諸元素を含む場合の C の飽和度と銑鐵中の S % の關係を基として脱硫に關する有効な考察が行われている。熔鐵中の C の飽和溶解度が Si 含有量の増加につれて減少する事は周知の事實であり、從來迄に多數の研究^{1)~5)}が報告されている。從來迄の測定 of 多くは Si 濃度が比較的低い範圍の實驗で、高 Si 濃度の實測⁶⁾は乏しい。筆者等の一人⁸⁾は熔融 Fe-Si-C 溶液の Si 及び C の舉動を明かにしたが、その研究の一環として高 Si 濃度— β SiC 相の析出—までの C の溶解度を求め種々考察を加えた。更に C の飽和溶解度は或る種の元素により増加し、或る元素によつては減少する。これ等元素別による溶解度増減の原因に關して 2, 3 の考察を行つた。

2. 實 驗 操 作

實驗方法としては豫め調整した Fe-C 合金約 30g, 適當の Fe-Si 合金を黒鉛坩堝に入れ、高周波爐で所定の $1,540 \pm 10^\circ\text{C}$ に加熱熔解する。試料が熔融すればその上面をカーボン粉で覆ふ。熔解所要時間は約 1hr で豫備實驗で検討した飽和値到達時間に多少の餘裕を見越して時間を定めた。測溫は SiO_2 細管の先端にカーボン管をかぶせ、この中に Pt-Pt-Rh 熱電對を挿入し直接熔鐵中で測定した。なお同時に豫め補正した光高溫計も併用した。測定が終れば直ちに先端に石英細管をつけた注射器により試料を採取する。Si 分析は大體全試料共 1~2 回熔融合劑を用い、溶解すれば普通の HClO_4 法に基き定量し、C 分析は燃焼法によつた。

選鑛製鍊研究所報告 第 227 號

* 東北大學選鑛製鍊研究所

1) Piwowarsky, E. and K. Schichtel: Archiv Eisenhüttenw. 3 (1929/30), 139.

2) 向山幹夫: 鐵 鋼, 18 (1932), 1062.

3) 的場幸雄, 佐藤良吉: 昭和25年4月日本鐵鋼協會春季大會講演

4) 澤村宏, 澤村惇: 鐵 鋼, 38 (1952), 1.

5) Chipman, J., R. M. Alfred, L. W. Gott, R. B. Small, D. M. Wilson, C. N. Thomson, D. L. Guernsey, and J. C. Fulton: Trans. Am. Soc. Metals, 44 (1952), 1215.

6) Chipman, J., J. C. Fulton, N. Gokcen and G. R. Caskey: Acta Metallurgica, 2 (1954), 439.

7) 堀川映二: 八幡製鐵自發研究 第3號 (1950).

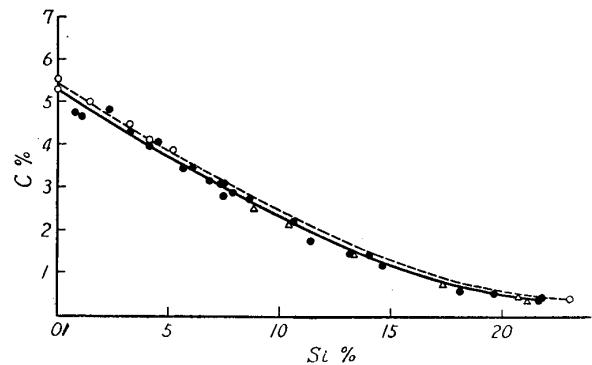
8) Ohtani, M: Science Repts. Research Inst. Tohoku Univ. Ser. A 7 (1955), 487.

3. 實 驗 結 果

實驗結果を第1表に、Si%-C%の關係を第1圖に示す。圖中點線は Chipman 等による1,600°Cの測定結果、○印は的場、萬谷兩氏の同溫度に於ける結果で、兩者共 CO 瓦斯氣流中の精密實驗である。△印は的場、佐藤兩氏の 1,500°C の實驗結果の一例で筆者等と同じ實驗方法によるものである。測定結果は從來の實測値 1,600°C, 1,500°C の略中間に位し良く一致しているものと考えられる。

第1表 實 驗 結 果

熔 解 番 號	Si%	C%	N _{Si}	N _C
G-1	13.18	1.48	0.222	0.058
G-2	19.68	0.54	0.324	0.021
G-3	7.32	3.09	0.123	0.122
G-4	11.40	1.77	0.193	0.070
G-5	7.51	3.10	0.126	0.122
G-6	10.61	2.21	0.179	0.087
G-7	8.67	2.73	0.146	0.107
G-8	7.91	2.88	0.147	0.113
G-9	6.87	3.14	0.116	0.124
G-10	7.48	2.80	0.127	0.111
G-11	14.00	1.46	0.235	0.057
G-12	4.12	3.98	0.069	0.157
G-13	2.33	4.82	0.039	0.188
G-14	3.26	4.30	0.055	0.169
G-15	1.01	4.65	0.023	0.182
G-16	4.51	4.07	0.076	0.159
G-17	0.79	4.74	0.013	0.187
G-18	6.12	3.48	0.103	0.137
G-19	5.70	3.41	0.097	0.135
G-20	21.68	0.38	0.352	0.015
G-21	21.77	0.46	0.353	0.017
G-22	14.60	1.18	0.243	0.046
G-23	18.06	0.59	0.300	0.023



第1圖 Si 添加によるCの飽和溶解度の變化
(1,540°C)

● 大谷 (1,540±5°C)
○ 的場, 萬谷 (1,600°C)
△ 的場, 佐藤 (1,500°C)

純 Fe-C 二元系の C 飽和溶解度に關し多數の研究が報告されているが、その代表的なものをあげると

$$\begin{aligned} C\% &= 1.34\% + 2.54 \times 10^{-3}t \quad (1,150 \sim 1,950^\circ\text{C}) \cdots \cdots (1) \quad \text{Chipman, 其他}^{5),6)} \\ C\% &= 1.19\% + 2.62 \times 10^{-3}t \quad (1,200 \sim 1,700^\circ\text{C}) \cdots \cdots (2) \quad \text{Kitchener, 其他}^9) \\ C\% &= 1.23\% + 2.69 \times 10^{-3}t \quad (1,250 \sim 1,590^\circ\text{C}) \cdots \cdots (3) \quad \text{的場, 萬谷}^{10)} \\ \log N_C^C &= -560/T - 0.375 \cdots \cdots (4) \quad \text{Turkdogan, 其他}^{11)} \end{aligned}$$

上式の通りである。(4)式は Turkdogan 及び Leake¹¹⁾により從來の Chipman 及びその共同研究者^{5,6)}, Ruer 及び Biren¹²⁾, Kitchener 及び共同研究者⁹⁾の結果と兩氏の結果を組合せ提出したものである。夫々の式より 1,540°C に於ける Fe-C 二元系の C 飽和溶解度を計算すると第2表の如く、(2), (3)式の結果は一致し他に比し多少高い値を示し(1)式が一番低い値となつてゐる。實驗結果の外挿値もこの近傍に来るが、Fe-C 二元系の1,540°C に於ける飽和 C%は一應 5.30% とした。

第2表 Fe-C系のC飽和濃度

	C (%)	備 考
1,540°C	5.25	(1) 式
	5.37	(2) 式
	5.37	(3) 式
	5.32	(4) 式

以上の實驗は Si% が約 20% 迄の濃度範圍で、CO 瓦斯氣流中の實驗も、單にカーボン粉をかぶせた程度の實驗も、その結果に於て差異は殆んど認められない。然し高濃度になるにつれて結果が異つて来る。

4. SiC の析出について

9) Kitchener, J.A, J. O'M. Bockris. and D.A. Spratt; Trans. Faraday Soc. 48 (1952), 608.

10) 的場幸雄, 萬谷志郎; 日本鐵鋼協會 昭和30年秋季大會講演

11) Turkdogan, E.T. and L.E. Leake; J. Iron Steel Inst. 179 (1955), 39.

12) Ruer, R. and J. Biren; Z. anorg. u. allgem. Chemie, 113 (1920), 98.

熔鐵中の Si 及び C の関係は前述の如く数多くの報告があるが、最近實測が高 Si 濃度範囲に移るに及び βSiC 相の析出が論議されるに至つた。この別相の析出は Fe-Si-C 系の平衡を論ずる場合特に Si 濃度の高い平衡の取扱い上極めて重要な問題となる。この點に關する 2, 3 の實驗結果を述べる。

(i) 先づ實驗方法としては従來の通り黒鉛坩堝に Fe-Si-C 合金を熔解し一定温度に保持し、Si を添加してゆくと Si が多くなるにつれて湯面上を覆ふ重い析出物をみる。かゝる實驗を繰返し行つたが、Si 濃度は一定ではないがいづれも同様の現象をみる。同一方法で實驗を行つた場合、佐藤兩氏³⁾もこのような状況を認めている。湯面上を覆ふこの重い析出物質の化學分析結果の一例を示すと次の通りである。

	Si%	C%	Fe%	備 考
No. 2	12.57	1.52	85.91	重い析出物
No. 3	37.93	0.84	61.23(Bal.)	〃
No. 5	33.35	1.98	64.67(Bal.)	〃
No. 4	34.57	tr	—	熔鐵相

次に No. 3, No. 4, No. 5 の粉末廻折 X 線像を寫眞 2, 3, 4 に示すが、熔鐵相である寫眞 3 と全く同一像を示している。測定結果を第 3 表第 2 欄に示す。

(ii) 次に (i) の實驗方法では酸素ポテンシャルが高く、ブルドワー平衡時の酸素ポテンシャルに達してないものと考えられ本實驗では第 2 圖の如き黒鉛坩堝に黒鉛の蓋を被せ、更にこれを黒鉛圓筒に入れ、加熱熔解し、一定時間、同一温度に保持しその間は蓋を取りはずす事はない。熔解後の試料並びに黒鉛坩堝を取り出すと、明らかに黒鉛坩堝と熔鐵の接觸面及び熔鐵面周辺に緑色の粉末綿狀の析出物質が認められた。その析出物質と熔鐵相の化學分析結果の一例を示すと次の如し。

	Si%	C%	備 考
S10-4	23.57	0.26	保持時間1hr 綠色析出物
M10-2	24.01	0.30	〃 1hr 熔鐵相
M10-3	25.46	—	〃 1.5hrs 〃

上表で S10-4 の Fe は微量で C 濃度は試料採取時黒鉛壁より取るために C が混入して來るので決定出來ない。S10-4 の廻折像

を寫眞 1 に示すが、2~4 と明らかに異つてゐる事を知る。解析結果を第 3 表に示すが、III; IV に夫々 αSiC , Graphite の既知データを参考までにあげて比較したが、S10-4 (No. 1) は明かに III, IV の混合物即ち SiC と Graphite の混合物である事を知る。なお本表に示した SiC は αSiC であるが、高温では βSiC が安定相で凝固時 α に變態する事が考えられ、1,550°C 附近では析出する SiC は β として存在するものと考えられる。

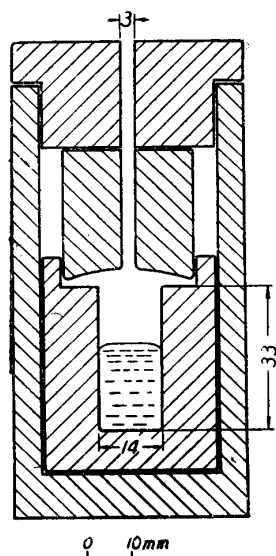
この場合の相律を考えると、成分は Fe, Si, C, O の 4 成分、相は熔鐵相、瓦斯相、グラファイト及び βSiC 二固相、従つて自由度 $F=4+2-4=2$

$$\text{故に } f(T, P, \text{Si}, \text{C} \cdots) = 0$$

で温度、壓力が決れば熔鐵成分は必然的に決定される。この組成は Chipman 及び Fulton 等によれば次の如く決定されている。

第 3 表 X 線粉末廻折線

III αSiC		I Sample No. 1		II Sample No. 5		IV Graphite	
$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
		3.92	s	3.91	m	3.80	7
		3.55	s			3.45	8
		3.34	vs			3.35	10
2.51	1.00	2.53	s	3.18	vw		
		2.24	vw	2.59	w		
				2.52	w		
2.17	0.20	2.13	w	2.21	w	2.14	1
		2.05	s	2.00	vs	2.04	2
		1.85	m	1.83	m	1.80	1
		1.69	w				
		1.66	s			1.67	8
1.54	0.62	1.54	m	1.54	vw	1.54	4
		1.53	vw	1.49	vw		
		1.35	vw	1.35	w		
1.31	0.50	1.31	m	1.30	w	1.32	1
		1.28	vw	1.24	w		
1,255	0.50	1.23	s	1.19	s	1.23	4
		1.15	s			1.15	5
		1.12	m	1.12	w	1.11	6
1,087	0.06	1.09	vw	1.08	w		
0.998		1.05	vw	1.05	w	1.05	1
0.972				1.02	m		



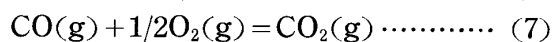
第2圖 溶解度測定用黒鉛坩堝並びに蓋の断面

	Si%	C%
1,690°C	23.7	0.47
1,600	23.1	0.41
1,490	22.4	0.33
1,420	21.9	0.28

本系は常に C 固相が存在するので $C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$, 所謂ブルドワーの平衡が成立しなければならない. この平衡が成立する時の酸素ポテンシャルを計算すると¹³⁾



$$\Delta F^\circ = 38,460 - 40.35T \dots\dots\dots (6)$$



$$\Delta F^\circ = -66,560 + 20.15T \dots\dots\dots (8)$$

$$(5), (6) \text{ 式より } 2\log p_{CO} - \log p_{CO_2} = -8,405/T + 8.82 \dots\dots (9)$$

$T = 1,813^\circ K$ を代入すれば

$$\log p_{CO_2} = 2\log p_{CO} - 4.18 \dots\dots\dots (10)$$

$$(7) (8) \text{ 式より } \log p_{CO_2} - \log p_{CO} - 1/2\log p_{O_2} = 4,535/T - 4.40 \dots\dots\dots (11)$$

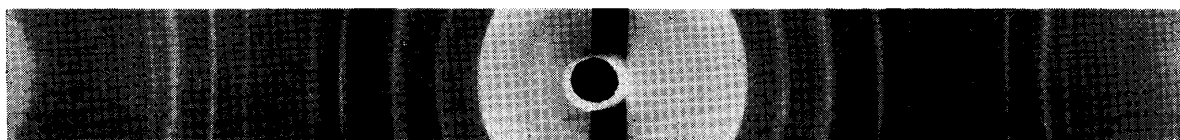


写真 1. SiC + 黒鉛 (S 10-4)

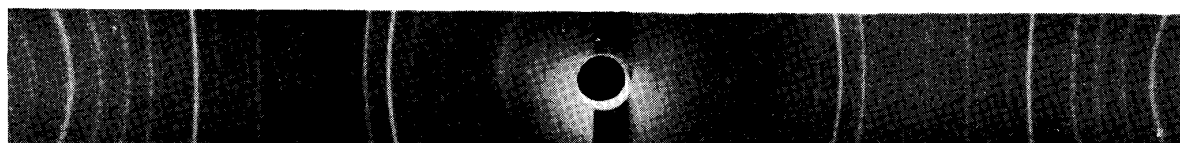


写真 2. 重い析出物 (No. 3)

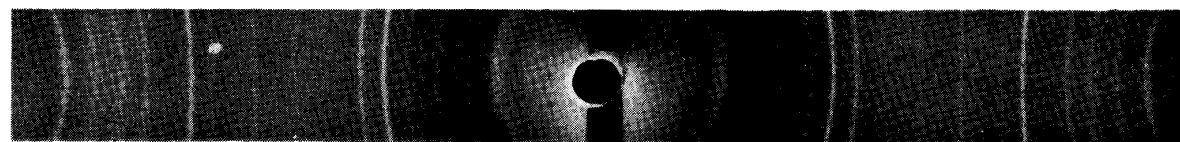


写真 3. 金属相 (No. 4)

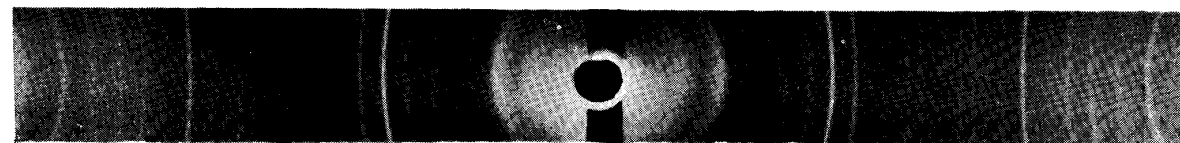


写真 4. 重い析出物 (No. 5)

写真 1~4 X線粉末廻折像

$T = 1,813^\circ K$ を代入し

$$\log p_{CO_2} - \log p_{CO} - 1/2\log p_{O_2} = 3.6 \dots\dots\dots (12)$$

(10) 式を (12) 式に代入すれば

$$\log p_{O_2} = 2\log p_{CO} - 15.56 \dots\dots\dots (13)$$

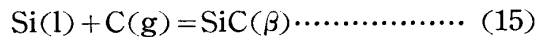
$$(13) \text{ 式に於て } p_{CO} \doteq 1 \text{ 故に } p_{CO} \doteq A_1 \times 10^{-16} \dots\dots\dots (14)$$

即ちブルドワー平衡が成立する場合, 雰囲気のもつ酸素ポテンシャルは 10^{-16} atm. 程度の値

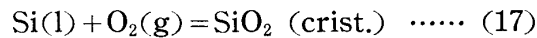
13) 諸反応の ΔF° は Basic Open Hearth Steelmaking, Am. Inst. Mining, Met. Engrs. (1951), 638. より引用した.

で極めて低いものである事を知る。

次に βSiC 析出の際の酸素ポテンシャル¹⁴⁾を熱力學的データを用いて計算すると次の如し。



$$\Delta F^\circ = -24,400 + 8.3T \cdots \cdots (16)$$



$$\Delta F^\circ = -217,700 + 47.0T \cdots \cdots (18)$$



$$\Delta F^\circ = 193,300 - 38.7T \cdots \cdots (20)$$

$$(19), (20) \text{ 式より } \log p_{\text{O}_2} = -42,205/T + 8.45 \cdots \cdots (21)$$

(21) 式に $T=1,813^\circ\text{K}$ を代入すれば

$$\log p_{\text{O}_2} \doteq -14.8$$

$$\therefore p_{\text{O}_2} \doteq A_2 \times 10^{-15}$$

5. 考 察

(i) SiC の析出に關し行つた二つの實驗結果が異つた原因に關し考察する。筆者等の 4 (i) の實驗と同一實驗を行つた場合、佐藤兩氏は Si 含有量の増加につれて Fe を含む重い析出物が見られ、得られる熔解試料も計算重量より著しく少く、更に $\text{Si} > 20\%$ に於ては綠色を帶び恰もカーボランダム製造の際生成する無定形炭化珪素の如き色調を有する析出物が認められた。と述べ是等析出物の化學的性狀を確定する迄に至らなかつたが、黒鉛のみでなく、Fe, Si を含む他の炭化物等も含むものと考えられるが、今後なお詳細な研究が必要であらうと結んでいる。然し乍ら 4 (ii) の結果と異なるのは其の系の酸素ポテンシャルの高低に基くものと考えられる。4 項で計算した通りブルドワーの平衡時の酸素ポテンシャルは近似的に 10^{-16} atm. といふ極めて低い値をもつてゐる。従つて平衡状態においては雰囲気のもつ酸素ポテンシャルも當然この値となり又實驗に際しても持たせなければならない筈である。4 (i) ではカーボン粉末をかぶせ、黒鉛坩堝中での熔解したもので可成りの還元雰囲気となつてゐるが眞の平衡酸素ポテンシャルには到達してないものといえる。4 (ii) ではかなり慎重にカーボン堆を積み重ねたもので或る程度近接したポテンシャルに到達し、 SiC の析出が見られるものと思はれる。かゝる點を考慮する時 4 (i) の實驗方法では Si 濃度の低い時には大した差異は認められないが、Si 濃度の増大と共に當然析出すべき SiC が析出せず（析出して平衡状態ではない）、酸素ポテンシャルが高いため重い析出物—Fe, C, Si—Oxide の混合物と見做される一が析出する。即ち實驗方法として或る程度便宜的な方法で正確な方法ではない。4 (ii) の方法はこれに對してより正確な酸素ポテンシャルを持つ方法と見做されるが、より一層正確な實驗方法は Chipman, 的場及び萬谷兩氏等の如く CO ガス流動下で實施する方法であらう。この場合も CO ガスを急速な速度で送る事なく、一定壓力、一定溫度で決定される CO/CO_2 比に成可く近接せしめる様に流速を落す事が望まれる。今一層實驗的に正確には熔解坩堝に達する前に、この熔解溫度と同一程度に加熱した黒鉛塔に CO ガスを流し、熔解室に導入する方法であらう。

次に雰囲気酸素ポテンシャルがブルドワーの平衡酸素ポテンシャルに等しくグラファイト及び βSiC の 2 固相が析出すれば前述の通り、Si%, C% は決定され、これ以上の Si % を含む Fe-Si-C 合金の製造は出来ない筈である。然し開放型電氣爐で相當高濃度の Fe-Si-C 合金が製造されている。これは實際の熔解爐では爐内がブルドワーの平衡が成立する様な酸素ポテンシャルに達して居ず、4 (i) の様な條件にあるためか、或は βSiC の熔鐵への溶解度に歸因するものと思われるが、此等の點については更に検討を要する。

14) 系が眞の平衡にあるならばその系のもつ O_2 の化學ポテンシャル μ_{O_2} は一定である筈である。本計算に於てはブルドワーの平衡とは獨立に (19) 式より計算をした。實際には a_{SiO_2} を代入せねばならずその點正確ではないが、一應目安としてこの計算を行つた。

(ii) C の溶解度に及ぼす諸元素の影響について

Fe-C 系に Si, P, S 等を添加すれば C の溶解度は減少し, Mn, Cr, 等を添加すれば逆に増加する. その理由についてはオーステナイト中の C に對する第三元素の熱力學的機能につき研究した岩瀬, 可知兩氏¹⁵⁾の統計力學的考察によつても明かな如く, 第三元素 X-C の相互作用エネルギー, $\varphi_{X \cdot C} \cdot \text{Fe-C}$ との相互作用エネルギー, $\varphi_{\text{Fe} \cdot C}$ の函數

$$K_{\beta} = \exp -1/zkT (\varphi_{X \cdot C} - \varphi_{\text{Fe} \cdot C})$$

により支配され $|\varphi_{\text{Fe} \cdot C}| \geq |\varphi_{X \cdot C}|$ なるに従い $K_{\beta} \geq 1$ となり C の溶解度は減少又は増大する. 前者に屬する代表的な元素は Si であり, 後者の一例は Mn である. 即ち添加される第三元素の C との親和力の相違によりこれ等の系の C の分布状態の偏倚が起り, 惹いては溶解度に變化を來すわけである. その詳細は兩氏の論文に譲り, 第三元素 X により C 溶解度變化の規則性について述べてみる.

従来迄に測定された三元系の C 溶解度の變化を綜括すれば第 3 圖の如く, Mn, Cr の順に C の溶解度を増し, Ni, Si, P, S の順に減少している事を知る. C に對する添加元素の原子量比, C/X を求めると下表の如く C/X 比が

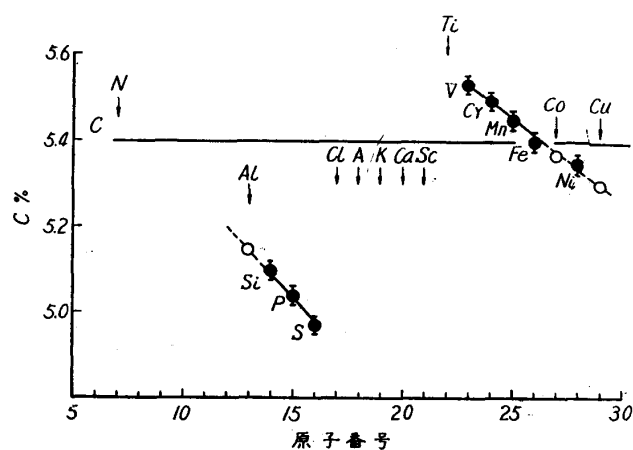
	X ⊕	X ⊖
C/X	Cr ≐ 0.23	Si ≐ 0.43
	Mn ≐ 0.22	P ≐ 0.39
	Fe ≐ 0.214	S ≐ 0.38
	Ni ≐ 0.20	

0.21~0.24 位のものは溶解度を増大せしめ, その値が大きく 0.40 前後となると減少している.

更に原子番號と第三元素 1% 添加した際の C

飽和濃度の關係を示すと第 4 圖の通りである. 溫度を 1,600°C とし, 從來の實測値から得られたものを●印で示した. 實驗溫度が 1,600°C でないものもあり内挿したものもあるので誤差も考

えられ⊕印で誤差の中を示した. 原子番號 17~21 までは Cl, A, K, Ca, Sc で熔鐵中に一應溶解しないと見られる諸元素を境界として金屬元素, 非金屬元素群で二系列に分れ前者に於ては Fe に對し原子番號が若いものは C 溶解度を増し, 大きいものは減少している事がわかる. 原子番號 27 の Co の實測値はないが恐らく Fe-Ni の中間に位置するものと考えられ○印でもつて示した. 次に Ti, V は夫々 22, 23 番で原子量も 48, 51 を示すが, 平均原子半径が Ti の方は Cr, Mn, Fe……等より大きく多少この點で異つた舉動を示すかとも考えられるが



第 4 圖 熔鐵の炭素溶解度と週期律の關係

Ti カーバイドの安定性等を考慮し且 Ferro-Ti 製造時の分析結果からみてこの系列に屬し C_r よりも C 溶解度を増す元素と見られる. V はより Cr に近接した性質を有し Cr の上に位するものと推測される. 此等の推定結果を○印で示した. 次に Cu であるが原子番號 29 でこの系列に屬すものとすれば C 溶解度を減少するものとみられる.

次に Al は原子番號 13 で原子量, 原子半径共に Si に類似している關係上 Si-P-S 系列に屬し

15) 岩瀬慶三, 可知祐次; 金屬誌, 15 (1951), 189.

16) 第 4 圖で各元素を結ぶ直線は系列に屬する傾向を示すものである.

Si よりは C の減少率は小さいものと推定される。原子番號と C 溶解度との間にかなり密接な關係のある事を示したが、なお他の諸性質をも含めた考察結果は後報に譲りたい。

6. 結 語

1. Fe-Si-C 三元溶液の C 飽和溶解度を Si 約 23% まで $1,540 \pm 10^\circ\text{C}$ の温度で測定した。
2. Si 約 22~23% で βSiC 相の析出を X 線的、化學分析的に確認し、種々の考察を加えた。
3. C の飽和溶解度に及ぼす第三元素の影響につき、週期表より或る種の規則性を確認した。

終りに臨み SiC その他 X 線廻折像の解析に有益な御教示を賜つた竹内教授、南部助教授に深謝の意を表す。尙化學分析その他色々御援助を賜つた三本木研究室の各位、並びに門脇隆氏に感謝する。